

MENU**SEARCH****INDEX****DETAIL****JAPANESE**

1 / 1

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2000-169665**
 (43)Date of publication of
application : **20.06.2000**

(51)Int.Cl. **C08L 53/00**
C08F 4/10
C08F 4/26
C08F293/00
C08L 33/10

(21)Application number :	10-348773	(71) Applicant :	KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD
(22)Date of filing :	08.12.1998	(72)Inventor :	KANEDA YUTAKA KIMURA KATSUHIKO AOYAMA TAIZO

(54) THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare a thermoplastic resin composition excellent in impact resistance and transparency by including a methacrylic resin and a specific block copolymer.

SOLUTION: The objective thermoplastic resin composition is prepared by including (A) 99.5-30 wt.% (preferably 99.5-50 wt.%) methacrylic resin and (B) 0.5-70 wt.% (preferably 0.5-50 wt.%) block copolymer consisting of (i) a methacrylic polymer block, (ii) an acrylic polymer block and (iii) an isobutylene- based polymer block. The difference between refractive indices of the ingredients B and A preferably is within 0.01 at 20°C. The ingredient B preferably has 30,000-500,000 number average molecular weight (Mn) and ≤1.8 (Mw/Mn) (wherein, Mw shows weight average molecular weight; Mw/Mn is measured by gel permeation chromatography). The ingredient B preferably consists of 5-90 wt.% component (i) and 95-10 wt.% the total of components (ii) and (iii).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-169665

(P2000-169665A)

(43)公開日 平成12年6月20日 (2000.6.20)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

armacode(参考)

C 08 L 53/00

C 08 L 53/00

4 J 0 0 2

C 08 F 4/10

C 08 F 4/10

4 J 0 1 6

4/26

4/26

4 J 0 2 6

293/00

293/00

C 08 L 33/10

C 08 L 33/10

審査請求 未請求 請求項の数27 O.L (全 11 頁)

(21)出願番号

特願平10-348773

(71)出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(22)出願日 平成10年12月8日 (1998.12.8)

(72)発明者 金田 豊

兵庫県神戸市垂水区塩屋町6丁目31-17三

青荘

(72)発明者 木村 勝彦

兵庫県明石市東藤江2丁目1-61

(72)発明者 青山 泰三

兵庫県高砂市西船4丁目13-10

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 热可塑性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】耐衝撃性と透明性に優れた熱可塑性樹脂を提供すること。

【解決手段】メタクリル系重合体、アクリル系重合体およびイソブチレン系重合体を含有するブロック共重合体をメタクリル系樹脂に配合する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(a) メタアクリル系樹脂と、(b) メタアクリル系重合体ブロックおよびアクリル系重合体ブロックおよびイソブチレン系重合体ブロックを含有するブロック共重合体からなる熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】メタアクリル系樹脂(a)が99.5～30重量%およびブロック共重合体(b)が0.5～70重量%からなる請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】メタアクリル系樹脂(a)が99.5～50重量%およびブロック共重合体(b)が0.5～50重量%からなる請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項4】ブロック共重合体(b)の20°Cにおける屈折率とメタアクリル系樹脂(b)の20°Cにおける屈折率との差が0.01以内である請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項5】ブロック共重合体(b)のブロック数が5である請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項6】ブロック共重合体(b)の数平均分子量が30000～50000である請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項7】ゲルバーミエーションクロマトグラフィーで測定したブロック共重合体(b)の重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)が1.8以下である請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項8】メタアクリル系重合体ブロックがメタアクリル酸エステル50～100重量%およびこれと共に重合可能な他のビニル系单量体0～50重量%からなる重合体である請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項9】メタアクリル酸エステルがメタアクリル酸メチルである請求項8記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項10】他のビニル系单量体がアクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、芳香族アルケニル化合物、シアン化ビニル化合物、共役ジエン系化合物またはハロゲン含有不饱和化合物の单量体である請求項8記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項11】メタアクリル系重合体ブロックのガラス転位温度が25°C以上である請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項12】アクリル系重合体ブロックがアクリル酸エステル50～100重量%およびこれと共に重合可能な他のビニル系单量体0～50重量%からなる重合体である請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項13】アクリル酸エステルがアクリル酸ブチルである請求項12記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項14】他のビニル系单量体がアクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、芳香族アルケニル化合物、シアン化ビニル化合物、共役ジエン系化合物またはハロゲン含有不饱和化合物の单量体である請求項12記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項15】アクリル系重合体ブロックのガラス転

位温度が25°C以下である請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項16】イソブチレン系重合体ブロックがイソブチレン50～100重量%およびこれと共に重合可能な他の单量体0～50重量%からなることを特徴とする請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項17】他の单量体が芳香族アルケニル化合物、共役ジエン系化合物、ビニルエーテル系化合物または環状エーテル系化合物の单量体である請求項16記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項18】イソブチレン系重合体ブロックのガラス転位温度が25°C以下である請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項19】ブロック共重合体(b)が高分子開始剤を用いた制御ラジカル重合により製造されたブロック共重合体である請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項20】ブロック共重合体(b)が末端にハロゲンを有するイソブチレン系重合体ブロックを高分子開始剤として用いて製造されたブロック共重合体である請求項19記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項21】ブロック共重合体(b)が末端にハロゲンを有するイソブチレン系重合体を高分子開始剤、周期律表第8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒として用いて製造されたブロック共重合体である請求項20記載の熱可塑性樹脂組成物。

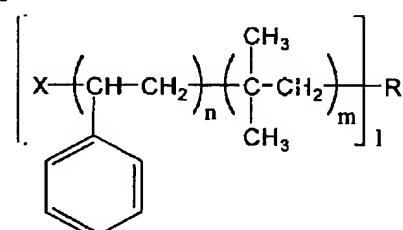
【請求項22】ブロック共重合体(b)を製造する際の触媒が銅、ニッケル、ルテニウム、鉄を中心金属とする金属錯体である請求項21記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項23】ブロック共重合体(b)を製造する際の触媒が銅を中心金属とする金属錯体である請求項21記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項24】ブロック共重合体(b)が末端に連鎖移動性官能基を有するイソブチレン系重合体を高分子開始剤として用いて製造されたブロック共重合体である請求項21記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項25】末端にハロゲンを有するイソブチレン系重合体が一般式：

【化1】

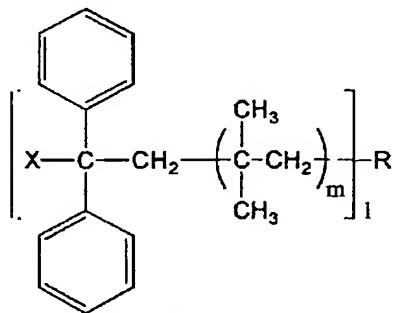


(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1～30の炭化水素基、1は1～10の整数、mは100～10,000の整数、nは0～1,000の整数)で

表されることを特徴とする請求項2記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項26】 末端にハロゲンを有するイソブチレン系重合体が一般式：

【化2】



(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1～30の炭化水素基、1は1～10の整数、mは100～10,000の整数)で表されることを特徴とする請求項21記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項27】 末端にハロゲンを有するイソブチレン系重合体がリビングカチオン重合により製造されたことを特徴とする請求項20、25または26記載の熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は耐衝撃性に優れたメタアクリル系樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、メタアクリル系樹脂とメタアクリル系重合体およびアクリル系重合体およびイソブチレン系重合体を含有するブロック共重合体からなる耐衝撃性と透明性に優れたメタアクリル系樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 メタアクリル樹脂は、透明性に優れ美しい外観と耐候性を有し、成形も容易であることから、種々の分野で使用されているが、衝撃に対する強度は必ずしも十分でない。一般に単一の樹脂だけで十分な性能が得られない場合は他の樹脂等と組み合わせて使用する手法が試みられている。特に、耐衝撃性を改質する目的でエラストマー的な性質を有する高分子材料と組み合わせて用いる場合が多い。このような目的で利用される高分子材料を耐衝撃性改質剤と呼ぶ。

【0003】 たとえば、塩化ビニル樹脂は塩素化ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、メチルメタアクリレート-ブタジエン-スチレン共重合体(MBS樹脂)、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(ABS樹脂)、ブチルアクリレート-メチルメタアクリレート共重合体などと、メタアクリル樹脂はブチルアクリレート-スチレン-メチルメタアクリレート共重合体などと、ポリカーボネート樹脂はアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(ABS樹脂)、ブチ

ルアクリレート-メチルメタアクリレート共重合体などと、アリブチレンテレフタレート樹脂はアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(ABS樹脂)、エポキシ変性エチレン-プロピレン共重合体などと組み合わされた組成物が提案されており、工業的に利用されている例も多い。このような耐衝撃性改質剤の中で、メチルメタアクリレート-ブタジエン-スチレン共重合体(MBS樹脂)、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(ABS樹脂)、ブチルアクリレート-メチルメタアクリレート共重合体は、架橋したゴム粒子(コア部を形成する)の存在下でビニル系单量体をグラフト重合(シェル部を形成する)した共重合体で、その粒子構造からコアシェル型グラフト共重合体と呼ばれており、耐衝撃性改質剤として有用である。このようなコアシェル型グラフト共重合体の中で、ブタジエンを共重合したMBS樹脂やABS樹脂はポリマー主鎖中に不飽和二重結合が残存しているため、耐候性に問題がある。したがって、耐候性が要求される場合は、ブチルアクリレート-メチルメタアクリレート共重合体が選択される場合が非常に多い。しかし、このようなコアシェル型グラフト共重合体は耐衝撃性改質剤として有用であるものの、粒子形状で分散して流動性に影響するため、射出成形においては成形条件、金型ゲート形状などの状況により成型品のゲート部に疊りなどの表面欠点が発生したり、またシートの成形、加工においては板厚の偏りあるいは表面荒れなどが生じたりする場合があると指摘されている。

【0004】一方、ハードセグメントとソフトセグメント(ゴム成分)を組み合わせたブロック共重合体も熱可塑性樹脂と組み合わせた組成物として使用しうることが知られている。このようなブロック共重合体として、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、および、これらの水添重合体(それぞれ、スチレン-エチレン-ブチレン共重合体、スチレン-エチレン-プロピレン共重合体と呼ばれる)が広く使用されている。このようなブロック共重合体を使用すると、一般に、耐衝撃性、剛性、成形流動性のバランスに優れた組成物が得られるものの、組み合わされる熱可塑性樹脂はポリスチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂などの極性の低いものに限定されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、耐衝撃性と透明性に優れたメタアクリル系樹脂組成物を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、メタアクリル系重合体およびアクリル系重合体およびイソブチレン系重合体を含有するブロック共重合体が優れた耐衝撃性改質剤として機能し、メタアクリル系樹脂と組み合わ

ることで、実質的に透明性を低下させることなく耐衝撃性に優れた熱可塑性樹脂組成物となることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

【発明の実施の形態】すなわち、本発明は、メタアクリル系樹脂およびメタアクリル系重合体ブロックおよびアクリル系重合体ブロックおよびイソブチレン系重合体ブロックを含有するブロック共重合体からなるメタアクリル系樹脂組成物を内容とする。前記メタアクリル系樹脂組成物における、メタアクリル系樹脂(a)と、ブロック共重合体(b)の重量比は特に限定されないが、耐衝撃性と透明性の観点から、好ましくは(a)が99.5～30重量%および(b)が0.5～70重量%、さらに好ましくは(a)が99.5～50重量%および(b)が0.5～50重量%である。(b)が0.5重量%以下の場合は耐衝撃性が低下する傾向があり、(b)が70重量%以上の場合は透明性が低下する傾向がある。

【0008】本発明に使用しうるメタアクリル系重合体ブロックおよびアクリル系重合体ブロックおよびイソブチレン系重合体ブロックを含有するブロック共重合体は、メタアクリル系単量体を主成分とする重合体ブロック(A)とアクリル系単量体を主成分とする重合体ブロック(B)とイソブチレン系単量体を主成分とする重合体ブロック(C)をそれぞれ少なくとも1つ含有するブロック共重合体である。

【0009】即ち、ブロック共重合体(b)は、たとえば、A-B-C型のトリブロック共重合体、A-B-C-B-A型のペンタブロック共重合体、(A-B-C-)_n型(_nは3以上の整数)のマルチブロック共重合体などがあげられるが、これらに限定されるものではなく、A、B、Cの順序を入れ替わっても良い。これらの中でも、耐衝撃性の点から、A-B-C-B-A型のペンタブロック共重合体が好ましい。前記ブロック共重合体の構造は、線状ブロック共重合体または分岐状(星状)ブロック共重合体であり、これらの混合物であってもよい。このようなブロック共重合体の構造は、メタアクリル系樹脂組成物の加工特性や機械特性などの必要特性に応じて使い分けることができる。

【0010】前記ブロック共重合体の数平均分子量は特に限定されないが、好ましくは30000～500000、より好ましくは、50000～400000である。数平均分子量が小さいと粘度が低く、また、数平均分子量が大きいと粘度が高くなる傾向があるため、必要とする加工特性に応じて設定すればよい。

【0011】ブロック共重合体(b)のゲルバーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)も特に限定がないが、1.8以下であることが好ましく、1.5以下であることがさらに好ましい。M_w/M_nが

1.8より大きくなるとブロック共重合体の均一性が低下する傾向がある。M_w/M_nが1.8以下、さらに好ましくは1.5以下であると、ブロック共重合体の均一性がより高いことにより、より一段高い耐衝撃性・透明性を得ることが容易となる。このような均一性の高いブロック共重合体は後述するリビング重合法によって得ることができるが、製法はそれに限らない。

【0012】ブロック共重合体(b)を構成するメタアクリル系重合体ブロック(A)とアクリル系重合体ブロック(B)とイソブチレン系重合体ブロック(C)の好ましい組成比は、(A)が5～90重量%、(B)と(C)の合計が95～10重量%であり、より好ましくは、(A)が10～80重量%、(B)と(C)の合計が90～20重量%であり、さらに好ましくは、(A)が20～50重量%、(B)と(C)の合計が80～50重量%である。(A)が5重量%より少ないとメタアクリル系樹脂との相溶性が低下する傾向があり、(B)と(C)の合計の割合が10重量%より少ないと熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性が低下する傾向がある。(A)の重量分率がより好ましい値であるほど、より一層高いメタアクリル樹脂との相溶性が確保されることにより耐衝撃性などの所望の物性の発現が容易となる。また、(B)と(C)の合計の重量分率がより好ましい値であるほど、より一段耐衝撃性が向上する傾向がある。

【0013】また、メタアクリル系樹脂組成物に透明性を付与するためには、ブロック共重合体(b)の20℃における屈折率と組み合わせるメタアクリル系樹脂(a)の20℃における屈折率との差が0.01以下になるような(A)と(B)と(C)の割合であることが好ましい。高い透明性が必要な場合には、屈折率の差が0.005以下であることがより好ましく、0.003以下であることがさらに好ましい。このようなブロック共重合体(b)の計算上の屈折率は、ポリマーハンドブック/Wiley interscienceなど文献に記載の(A)、(B)、(C)の各ブロックの屈折率に、それぞれの重量比を掛けた相加平均により算出することができる。また、ブロック共重合体(b)の実際の屈折率は、(b)を単独でプレス加工によりシート状にして屈折率計により測定することができる。

【0014】ブロック共重合体(b)を構成するメタアクリル系重合体ブロック(A)は、メタアクリル酸エステルを主成分とする単量体を重合してなるブロックであり、メタアクリル酸エステル重合体の性質を損なわない範囲で、屈折率、ガラス転移温度、メタアクリル系樹脂との相溶性等を調節する目的で、これらと共に重合可能なビニル系単量体を共重合してもよい。かかるメタアクリル系重合体ブロック(A)は、メタアクリル酸エステル50～100重量%およびこれと共に重合可能なビニル系単量体0～50重量%とからなることが好ましい。

(A)が共重合体型の場合は、ランダム共重合、交互共

重合、ブロック共重合体型のいずれであっても良い。メタアクリル酸エステルが50%未満ではメタアクリル酸エステル重合体が本来有するガラス転移温度およびメタアクリル系樹脂との相溶性が損なわれる傾向がある。

【0015】ブロック(A)を構成するメタアクリル酸エステルとしては、たとえば、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸-n-プロピル、メタアクリル酸イソプロピル、メタアクリル酸-n-ブチル、メタアクリル酸イソブチル、メタアクリル酸-t-ブチル、メタアクリル酸-n-ペンチル、メタアクリル酸-n-ヘキシル、メタアクリル酸シクロヘキシル、メタアクリル酸-n-ヘプチル、メタアクリル酸-n-オクチル、メタアクリル酸-2-エチルヘキシル、メタアクリル酸ノニル、メタアクリル酸デシル、メタアクリル酸ドデシル、メタアクリル酸フェニル、メタアクリル酸トルイル、メタアクリル酸ベンジル、メタアクリル酸イソボルニル、メタアクリル酸-2-メトキシエチル、メタアクリル酸-3-メトキシブチル、メタアクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタアクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、メタアクリル酸グリシジル、メタアクリル酸-2-アミノエチル、- α -（メタクリロイルオキシプロピル）トリメトキシシラン、- α -（メタクリロイルオキシプロピル）ジメトキシメチルシラン、メタアクリル酸のエチレンオキサイド付加物、メタアクリル酸トリフルオロメチルメチル、メタアクリル酸-2-トリフルオロメチルエチル、メタアクリル酸-2-バーフルオロエチルエチル、メタアクリル酸-2-バーフルオロエチル-2-バーフルオロブチルエチル、メタアクリル酸-2-バーフルオロエチル、メタアクリル酸バーフルオロメチル、メタアクリル酸ジバーフルオロメチルメチル、メタアクリル酸-2-バーフルオロエチル、メタアクリル酸-2-バーフルオロエチル-2-バーフルオロブチルエチル、メタアクリル酸-2-バーフルオロエチル、メタアクリル酸バーフルオロメチル、メタアクリル酸ジバーフルオロメチルメチル、メタアクリル酸-2-バーフルオロエチル、メタアクリル酸-2-バーフルオロエチル-2-バーフルオロブチルエチル、メタアクリル酸-2-バーフルオロエチル、メタアクリル酸バーフルオロメチル、メタアクリル酸-2-バーフルオロメチルメチル、メタアクリル酸-2-バーフルオロエチル、メタアクリル酸-2-バーフルオロエチル-2-バーフルオロブチルエチル、メタアクリル酸-2-バーフルオロエチル、メタアクリル酸バーフルオロメチル、メタアクリル酸ジバーフルオロメチルメチル、メタアクリル酸-2-バーフルオロエチル、メタアクリル酸-2-バーフルオロエチル-2-バーフルオロブチルエチル、メタアクリル酸-2-バーフルオロエチル、メタアクリル酸バーフルオロメチル、メタアクリル酸-2-バーフルオロメチルメチルなどがあげられる。これらは単独またはこれらの2種以上を組み合わせて用いられる。これらの中でも組み合わせるメタアクリル樹脂との相溶性および入手しやすさの点でメタアクリル酸メチルが好ましい。

【0016】ブロック(A)を構成するメタアクリル酸エステルと共に重合可能なビニル系单量体としては、たとえば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸-n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸-n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸-t-ブチル、アクリル酸-n-ペンチル、アクリル酸-n-ヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸-n-ヘプチル、アクリル酸-n-オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸フェニル、アクリル酸トルイル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸

イソボルニル、アクリル酸-2-メトキシエチル、アクリル酸-3-メトキシブチル、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸-2-アミノエチル、- α -（メタクリロイルオキシプロピル）トリメトキシシラン、- α -（メタクリロイルオキシプロピル）ジメトキシメチルシラン、アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、アクリル酸トリフルオロメチルメチル、アクリル酸-2-トリフルオロメチルエチル、アクリル酸-2-バーフルオロエチルエチル、アクリル酸-2-バーフルオロエチル-2-バーフルオロブチルエチル、アクリル酸-2-バーフルオロエチル、アクリル酸-2-バーフルオロエチル、アクリル酸バーフルオロメチル、アクリル酸ジバーフルオロメチルメチル、アクリル酸-2-バーフルオロエチル-2-バーフルオロエチル、アクリル酸-2-バーフルオロエチル、アクリル酸-2-バーフルオロエチルメチル、アクリル酸-2-バーフルオロエチル-2-バーフルオロヘキシルエチル、アクリル酸-2-バーフルオロヘキサデシルエチルなどのアクリル酸エステル；スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレンなどの芳香族アルケニル化合物；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアノ化ビニル化合物；ブタジエン、イソブレンなどの共役ジエン系化合物；塩化ビニル、塩化ビニリデン、バーフルオロエチレン、バーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデンなどのハロゲン含有不飽和化合物；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなどのケイ素含有不飽和化合物；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル、フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステルなどの不飽和ジカルボン酸化合物；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニルなどのビニルエステル化合物；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミドなどのマレイミド系化合物などの各種ビニル系单量体があげられる。これらは単独またはこれらの2種以上を組み合わせて用いられる。これらのビニル系单量体は、組み合わせるメタアクリル系樹脂との相溶性によって好ましいものを選択することができる。例えば、組み合わせるメタアクリル系樹脂(a)がメチルメタアクリレートを主体としメチルアクリレートを共重合した樹脂である場合には、ブロック(A)を構成する主体としてはメチルメタアクリレート、ビニル系单量体としてはメチルアクリレートが好ましく、メタアクリル系樹脂(a)がメチルメタアクリレートを主体としスチレンを共重合した樹脂である場合には、ブロック(A)を構成する主体としてはメチルメタアクリレート、ビニル系单量体としてはスチレンが好ましいが、ブロック(A)に

用いるメタアクリル酸エステルおよびビニル系单量体はそれらに限定されるものではない。

【0017】ブロック(A)のガラス転位温度は、好ましくは25°C以上であり、より好ましくは40°C以上であり、さらに好ましくは50°C以上である。ガラス転位温度が25°Cより低いと熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性が低くなる傾向がある。ガラス転移温度がより好ましい値であるほど、メタアクリル系樹脂(a)との相互作用が確保されることにより一段耐衝撃性が高くなる傾向がある。

【0018】ブロック共重合体(b)を構成するアクリル系重合体ブロック(B)は、アクリル酸エステルを主成分とする单量体を重合してなるブロックであり、アクリル酸エステル重合体の性質を損なわない範囲で、屈折率、ガラス転移温度、メタアクリル系樹脂(a)との相溶性等を調節する目的で、これらと共に重合可能なビニル系单量体を共重合してもよい。かかるアクリル系重合体ブロック(B)は、アクリル酸エステル50~100重量%およびこれと共に重合可能なビニル系单量体0~50重量%とからなることが好ましい。(B)が共重合体の場合は、ランダム共重合、交互共重合、ブロック共重合体のいずれであっても良い。アクリル酸エステルが50%未満ではアクリル酸エステル重合体が本来有するガラス転移温度およびメタアクリル樹脂との相溶性が損なわれる傾向がある。

【0019】ブロック(B)を構成するアクリル酸エステルとしては、たとえば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸-n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸-n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸-t-ブチル、アクリル酸-n-ペンチル、アクリル酸-n-ヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸-n-ヘプチル、アクリル酸-n-オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸フェニル、アクリル酸トルイル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸-2-メトキシエチル、アクリル酸-3-メトキシブチル、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸-2-アミノエチル、γ-(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、γ-(メタクリロイルオキシプロピル)ジメトキシメチルシラン、メタアクリル酸のエチレンオキサイド付加物、メタアクリル酸トリフルオロメチルメチル、メタアクリル酸-2-トリフルオロメチルエチル、メタアクリル酸-2-パーグルオロエチル、メタアクリル酸-2-パーグルオロエチル-2-パーグルオロブチルエチル、アクリル酸-2-パーグルオロエチル、アクリル酸パーグルオロメチル、アクリル酸ジパーグルオロメチルメチル、アクリル酸-2-パーグルオロメチル-2-パーグルオロエチル、メタアクリル酸-2-パーグルオロデシルエチル、メタアクリル酸-2-パーグルオロヘキサデシルエチルなどのメタアクリル酸エステル；スチレン、α-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレンなどの芳香族アルケニル化合物；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアノ化ビニル化合物；ブタジエン、イソブレンなどの共役ジエン系化合物；塩化ビニル、塩化ビニリデン、パーグルオロエチレン、パーグルオロブロビレン、フッ化ビニリデンなどのハログン含有不饱和化合物；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなどのケイ素含有不饱和化合物；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル、フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキ

アクリル酸-2-パーグルオロヘキシルエチル、アクリル酸-2-パーグルオロデシルエチル、アクリル酸-2-パーグルオロヘキサデシルエチルなどがあげられる。これらは単独またはこれらの2種以上を組み合わせて用いられる。これらの中でも組み合わせるメタアクリル樹脂との相溶性および入手しやすさの点でアクリル酸ブチルが好ましい。

【0020】ブロック(B)を構成するアクリル酸エステルと共に重合可能なビニル系单量体としては、たとえば、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸-n-プロピル、メタアクリル酸イソプロピル、メタアクリル酸-n-ブチル、メタアクリル酸イソブチル、メタアクリル酸-t-ブチル、メタアクリル酸-n-ペンチル、メタアクリル酸-n-ヘキシル、メタアクリル酸シクロヘキシル、メタアクリル酸-n-ヘプチル、メタアクリル酸-n-オクチル、メタアクリル酸-2-エチルヘキシル、メタアクリル酸ノニル、メタアクリル酸デシル、メタアクリル酸ドデシル、メタアクリル酸フェニル、メタアクリル酸トルイル、メタアクリル酸ベンジル、メタアクリル酸イソボルニル、メタアクリル酸-2-メトキシエチル、メタアクリル酸-3-メトキシブチル、メタアクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタアクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、メタアクリル酸ステアリル、メタアクリル酸グリシジル、メタアクリル酸-2-アミノエチル、γ-(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、γ-(メタクリロイルオキシプロピル)ジメトキシメチルシラン、メタアクリル酸のエチレンオキサイド付加物、メタアクリル酸トリフルオロメチルメチル、メタアクリル酸-2-トリフルオロメチルエチル、メタアクリル酸-2-パーグルオロエチル、メタアクリル酸-2-パーグルオロエチル-2-パーグルオロブチルエチル、メタアクリル酸-2-パーグルオロエチル、メタアクリル酸-2-パーグルオロメチルメチル、メタアクリル酸-2-パーグルオロメチル-2-パーグルオロエチルメチル、メタアクリル酸-2-パーグルオロエチル-2-パーグルオロエチル、メタアクリル酸-2-パーグルオロデシルエチル、メタアクリル酸-2-パーグルオロヘキサデシルエチルなどのメタアクリル酸エステル；スチレン、α-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレンなどの芳香族アルケニル化合物；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアノ化ビニル化合物；ブタジエン、イソブレンなどの共役ジエン系化合物；塩化ビニル、塩化ビニリデン、パーグルオロエチレン、パーグルオロブロビレン、フッ化ビニリデンなどのハログン含有不饱和化合物；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなどのケイ素含有不饱和化合物；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル、フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキ

ルエステルなどの不飽和ジカルボン酸化合物；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニルなどのビニルエステル化合物；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシリマレイミドなどのマレイミド系化合物などの各種ビニル系单量体があげられる。これらは単独でまたはこれらの2種以上を組み合わせて用いられる。これらのビニル系单量体は、組み合わせるメタアクリル樹脂との相溶性によって好ましいものを選択することができる。

【0021】ブロック(B)のガラス転位温度は、好ましくは25°C以下であり、より好ましくは0°C以下であり、さらに好ましくは-20°C以下である。ガラス転位温度が25°Cより高いと熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性が低くなる傾向がある。ガラス転移温度がより好ましい値であるほど、より一段耐衝撃性の発現が容易となる傾向がある。

【0022】ブロック共重合体(b)を構成するイソブチレン系重合体ブロック(C)は、イソブチレンを主成分とする单量体を重合してなるブロックであり、イソブチレン重合体の性質を損なわない範囲で、屈折率、ガラス転移温度、熱可塑性樹脂との相溶性を調節する目的で、これと共に重合可能な单量体を共重合してもよい。かかるイソブチレン系重合体ブロック(C)は、イソブチレン单量体50~100重量%およびこれと共に重合可能な单量体0~50重量%とからなることが好ましい。

(C)が共重合体型の場合は、ランダム共重合、交互共重合、ブロック共重合体型のいずれであっても良い。イソブチレンが50重量%未満では、イソブチレン重合体が本来有するガラス転移温度およびメタアクリレート系樹脂との相溶性が損なわれる傾向がある。

【0023】ブロック(C)を構成するイソブチレン单量体と共に重合可能な单量体としては、たとえば、スチレン、o-、m-またはp-メチルスチレン、α-メチルスチレン、β-メチルスチレン、2, 6-ジメチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、α-メチル-o-メチルスチレン、α-メチル-m-メチルスチレン、α-メチル-p-メチルスチレン、β-メチル-o-メチルスチレン、β-メチル-m-メチルスチレン、β-メチル-p-メチルスチレン、2, 4, 6-トリメチルスチレン、α-メチル-2, 4-ジメチルスチレン、β-メチル-2, 4-ジメチルスチレン、β-メチル-2, 6-ジメチルスチレン、β-メチル-2, 6-ジメチルスチレン、β-メチル-2, 4-ジメチルスチレン、α-クロロ-o-クロロスチレン、α-クロロ-m-クロロスチレン、α-クロロ-p-クロロスチレン、β-クロロ-o-クロロスチレン、β-クロロ-m-クロロスチ

レン、β-クロロ-p-クロロスチレン、2, 4, 6-トリクロロスチレン、α-クロロ-2, 6-ジクロロスチレン、α-クロロ-2, 4-ジクロロスチレン、β-クロロ-2, 4-ジクロロスチレン、o-、m-またはp-t-ブチルスチレン、o-、m-またはp-クロロメチルスチレン、o-、m-またはp-ブロモメチルスチレン、p-トリメトキシリルスチレン、p-ジメトキシメチルシリルスチレン、インデン、ビニルナフタレンなどの芳香族アルケニル化合物；ブタジエン、イソブレン、シクロペントジエン、シクロヘキサジエン、ジシクロペントジエン、ジビニルベンゼン、エチリデンノルボルネンなどの共役ジエン系化合物；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、(n-、イソ)プロピルビニルエーテル、(n-、sec-、t-、又はイソ)ブチルビニルエーテル、メチルプロペニルエーテル、エチルプロペニルエーテルなどのビニルエーテル系化合物；テトラヒドロフランなどの環状エーテル系化合物；エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、ベンテン、ヘキセン、シクロヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、ビニルシクロヘキセン、オクテン、ノルボルネンなどの脂肪族オレフィン系化合物；ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリメチルシラン、ジビニルジクロロシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジメチルシラン、1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、トリビニルメチルシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランなどのシラン系化合物などの各種カチオン重合性单量体があげられる。これらは単独でまたはこれらの2種以上を組み合わせて用いられる。これらのカチオン重合性单量体は、ブロック(C)に要求されるガラス転位温度によって好ましいものを選択することができる。

【0024】ブロック(C)のガラス転位温度は、好ましくは25°C以下であり、より好ましくは0°C以下であり、さらに好ましくは-20°C以下である。ガラス転位温度が25°Cより高いと熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性が低くなる傾向がある。ガラス転移温度がより好ましい値であるほど、より一段耐衝撃性の発現が容易となる傾向がある。

【0025】ブロック共重合体(b)を製造する方法としては特に限定されないが、高分子開始剤を用いた制御重合を用いることが好ましい。制御重合としては、リビングアニオン重合や連鎖移動剤を用いるラジカル重合、近年開発されたリビングラジカル重合があげられ、リビングラジカル重合がブロック共重合体の分子量および構造の制御の点、さらに用いることのできるモノマーの種

類がリビングアニオン重合の場合よりも多いことから好み。

【0026】リビングラジカル重合は、重合末端の活性が失われることなく維持されるラジカル重合である。リビング重合とは狭義においては、末端が常に活性を持ち続ける重合のことを示すが、一般には、末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にある擬リビング重合も含まれる。本発明における定義も後者である。リビングラジカル重合は近年様々なグループで積極的に研究がなされている。その例としては、ポリスルフィドなどの連鎖移動剤を用いるもの、コバルトボルフィリン錯体 (J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 7943) やニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの (Macromolecules, 1994, 27, 7228)、有機ハロゲン化合物等を開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする原子移動ラジカル重合 (Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP) などがあげられる。本発明において、これらのうちどの方法を使用するかは特に制約はないが、制御の容易さなどから原子移動ラジカル重合が好み。

【0027】原子移動ラジカル重合は、有機ハロゲン化合物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、周期律表第8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒として重合される。(例えば、Matyjaszewskiら、J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 5614, Macromolecules 1995, 28, 7901, Science 1996, 272, 866、あるいはSawamotoら、Macromolecules 1995, 28, 1721)。これらのことによると一般的に非常に重合速度が高く、ラジカル同士のカップリングなどの停止反応が起こりやすいラジカル重合でありながら、重合がリビング的に進行し、分子量分布の狭い $M_w/M_n = 1.1 \sim 1.5$ 程度の重合体が得られ、分子量はモノマーと開始剤の仕込み比によって自由にコントロールすることができる。

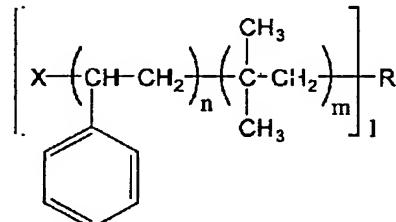
【0028】原子移動ラジカル重合法において、開始剤として用いられる有機ハロゲン化合物またはハロゲン化スルホニル化合物としては、一官能性、二官能性、または、多官能性の化合物が使用できる。これらは目的に応じて使い分ければよいが、ジブロック共重合体を製造する場合は、一官能性化合物が好ましく、A-B-A型のトリブロック共重合体、B-A-B型のトリブロック共重合体を製造する場合は二官能性化合物を使用するのが好ましく、分歧状ブロック共重合体を製造する場合は多官能性化合物を使用するのが好ましい。また、前記開始剤として高分子開始剤を用いることも可能である。高分子開始剤とは、有機ハロゲン化合物またはハロゲン化スルホニル化合物のうち、分子鎖末端にハロゲン原子の結合

した重合体からなる化合物である。このような高分子開始剤は、リビングラジカル重合法で製造することが可能であるため、異なる性質を有する重合体を結合したブロック共重合体を容易に製造できることが知られているが、さらにリビングラジカル重合法以外の制御重合法でも製造することができるため、異なる重合法で得られる重合体を結合したブロック共重合体が得られるという特徴がある。本発明で用いられるブロック共重合体を構成するイソブチレン系重合体は、後述するリビングカチオン重合法で製造されうるが、このような方法で得られたイソブチレン系重合体を高分子開始剤として用いることが、重合体の構造制御がしやすいという点で好み。

【0029】高分子開始剤としては、たとえば、一般式:

【0030】

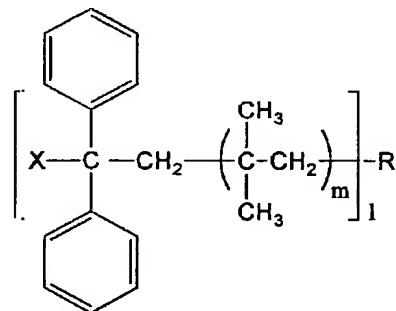
【化3】



(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1～30の炭化水素基、1は1～10の整数、mは100～10,000の整数、nは0～1,000の整数) や一般式:

【0031】

【化4】



(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1～30の炭化水素基、1は1～10の整数、mは100～10,000の整数) で表される開始剤などがあげられる。前述したように、このような高分子開始剤は後述するリビングカチオン重合法などにより製造されうる。

【0032】また、重合を開始するもの以外に官能基を持つ有機ハロゲン化合物、またはハロゲン化スルホニル化合物を用いると、容易に末端に官能基が導入された重合体が得られる。このような官能基としては、アルケニル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、アミノ基、アミド

基、シリル基などがあげられる。

【0033】これらの開始剤として用いられる有機ハロゲン化物またはハロゲン化スルホニル化合物は、ハロゲンが結合している炭素がカルボニル基あるいはフェニル基などと結合しており、炭素-ハロゲン結合が活性化されて重合が開始する。使用する開始剤の量は、必要とするブロック共重合体の分子量に合わせて、单量体との比から決定すればよい。すなわち、開始剤1分子あたり、何分子の单量体を使用するかによって、ブロック共重合体の分子量を制御できる。

【0034】前記原子移動ラジカル重合の触媒として用いられる遷移金属錯体としては特に限定はないが、好ましいものとして、1価および0価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄または2価のニッケルの錯体があげられる。これらの中でも、コストや反応制御の点から銅の錯体が好ましい。1価の銅化合物としては、たとえば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアノ化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅などがあげられる。銅化合物をもちいる場合、触媒活性を高めるために2',2'-ビビリジルおよびその誘導体、1,10-フェナントロリンおよびその誘導体、テトラメチルエチレンジアミン(TMEDA)、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチル(2-アミノエチル)アミンなどのポリアミンなどを配位子として添加してもよい。また、2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体($RuCl_2(PPh_3)_3$)も触媒として好ましい。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類を添加してもよい。さらに、2価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体($FeCl_2(PPh_3)_2$)、2価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体($NiCl_2(PPh_3)_2$)、及び、2価のニッケルのビストリプチルホスフィン錯体($NiBr_2(PBu_3)_2$)も、触媒として好ましい。使用する触媒、配位子および活性化剤の量は、特に限定されないが、使用する開始剤、单量体および溶媒の量と必要とする反応速度の関係から適宜決定すればよい。

【0035】前記原子移動ラジカル重合は、無溶媒(塊状重合)または各種の溶媒中で行うことができる。前記溶媒としては、たとえば、ベンゼン、トルエンなどの炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、t-ブタノールなどのアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベニゾニトリルなどのニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート系溶媒など

があげられる。これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。前述したように、無溶媒で実施する場合は塊状重合となる。一方、溶媒を使用する場合、その使用量は、系全体の粘度と必要とする攪拌効率(すなわち、反応速度)の関係から適宜決定すればよい。

【0036】また、前記原子移動ラジカル重合は、室温～200°Cの範囲で行うことができ、好ましくは、50～150°Cの範囲である。

【0037】前記原子移動ラジカル重合により、ブロック共重合体を製造するには、单量体を逐次添加する方法、あらかじめ合成した重合体を高分子開始剤として次のブロックを重合する方法、別々に重合した重合体を反応により結合する方法などがあげられる。これらの方法は目的に応じて使い分ければよいが、前述したように重合体の構造制御がしやすいという点から、あらかじめ合成した重合体を高分子開始剤として次のブロックを重合する方法が好ましい。

【0038】前述したイソブチレン系重合体からなる高分子開始剤を製造するには、特に限定されないが、重合体の構造を制御しやすいという点から、リビングカチオン重合が好ましい。前記リビングカチオン重合は、一般式(1)： $(CR^1R^2X)nR^3$ (式中Xはハロゲン原子、炭素数1～6のアルコキシ基またはアシロキシ基から選ばれる置換基、 R^1 、 R^2 はそれぞれ水素原子または炭素数1～6の1価炭化水素基で R^1 、 R^2 は同一であっても異なっていても良く、 R^3 は多価芳香族炭化水素基または多価脂肪族炭化水素基であり、nは1～6の自然数を示す。)で表わされる化合物の存在下に、カチオン重合性单量体を重合させるものである。

【0039】前記一般式(1)で表わされる化合物は開始剤となるものでルイス酸等の存在下、炭素陽イオンを生成し、カチオン重合の開始点になるとされる。本発明で用いられる一般式(1)の化合物の例としては、次のような化合物等が挙げられる。

【0040】(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼン[$C_6H_5C(CH_3)_2Cl$]、1,4-ビス(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼン[1,4- $C_1(CH_3)_2CC_6H_4C(CH_3)_2C_1$]、1,3-ビス(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼン[1,3- $C_1(CH_3)_2CC_6H_4C(CH_3)_2C_1$]、1,3,5-トリス(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼン[1,3,5-($C_1C(CH_3)_2)_3C_6H_3]、1,3-ビス(1-クロル-1-メチルエチル)-5-(tert-ブチル)ベンゼン[1,3-($C(CH_3)_2C_1)_2-5-(C(CH_3)_3)C_6H_3]$$

これらの中でも、2官能開始剤であり、これから重合を開始すると両末端が成長末端となる直鎖型の重合体が得られる点で特に好ましいのはビス(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼン[$C_6H_4(C(CH_3)_2C_1)_2$]である[なおビス(1-クロル-1-メチルエチル)

チル) ベンゼンは、ビス(α-クロロイソプロピル)ベンゼン、ビス(2-クロロ-2-プロピル)ベンゼンあるいはジクミルクロライドとも呼ばれる]。

【0041】イソブチレン系重合体ブロックの重合に際し、さらにルイス酸触媒を共存させることもできる。このようなルイス酸としてはカチオン重合に使用できるものであれば良く、 $TiCl_4$, $TiBr_4$, BCl_3 , BF_3 , $BF_3 \cdot OEt_2$, $SnCl_4$, $SbCl_5$, SbF_5 , WC_1_6 , TaC_1_5 , VC_1_5 , $FeCl_3$, $ZnBr_2$, $AlCl_3$, $AlBr_3$ 等の金属ハロゲン化物; Et_2AlCl , $EtAlCl_2$ 等の有機金属ハロゲン化物を好適に使用することができる。中でも触媒としての能力、工業的な入手の容易さを考えた場合、 $TiCl_4$, BCl_3 , $SnCl_4$ が好ましい。ルイス酸の使用量は、特に限定されないが、使用する单量体の重合特性あるいは重合濃度等に鑑みて設定することができる。通常は一般式(1)で表される化合物に対して0.1~100モル当量使用することができ、好ましくは1~60モル当量の範囲である。

【0042】イソブチレン系重合体ブロックの重合に際しては、さらに必要に応じて電子供与体成分を共存させることもできる。この電子供与体成分は、カチオン重合に際して、成長炭素カチオンを安定化させる効果があるものと考えられており、電子供与体の添加によって分子量分布の狭い構造が制御された重合体が生成する。使用可能な電子供与体成分としては特に限定されないが、例えば、ビリジン類、アミン類、アミド類、スルホキシド類、エステル類、または金属原子に結合した酸素原子を有する金属化合物等を挙げることができる。

【0043】各成分の使用量は目的とする重合体の特性によって適宜設計することが可能である。

【0044】本発明は必要に応じて溶剤中で行うことができ、このような溶剤としてはカチオン重合を本質的に阻害しなければ特に制約なくどれでも使用することができる。具体的には、塩化メチル、ジクロロメタン、クロロホルム、塩化エチル、ジクロロエタン、n-ブロピルクロライド、n-ブチルクロライド、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシリソ、エチルベンゼン、ブロピルベンゼン、ブチルベンゼン等のアルキルベンゼン類；エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン等の直鎖式脂肪族炭化水素類；2-メチルブロパン、2-メチルブタン、2, 3, 3-トリメチルベンタン、2, 2, 5-トリメチルヘキサン等の分岐式脂肪族炭化水素類；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の環式脂肪族炭化水素類；石油留分を水添精製したパラフィン油等を挙げることができる。これらの中では、トルエン混合溶媒が、環境に対する安全性と重合物性等から好ましい。また、炭素数3~8の1級及び/又は2級のモノハロゲン化炭化水素も好適に使用できる。この具体例としては、例えば、1

-クロロブロパン、1-クロロ-2-メチルブロパン、1-クロロブタン、1-クロロ-2-メチルブタン、1-クロロ-3-メチルブタン、1-クロロ-2, 2-ジメチルブタン、1-クロロ-3, 3-ジメチルブタン、1-クロロ-2, 3-ジメチルブタン、1-クロロベンタン、1-クロロ-2-メチルベンタン、1-クロロ-3-メチルベンタン、1-クロロ-4-メチルベンタン、1-クロロヘキサン、1-クロロ-2-メチルヘキサン、1-クロロ-3-メチルヘキサン、1-クロロ-4-メチルヘキサン、1-クロロ-5-メチルヘキサン、1-クロロヘプタン、1-クロロオクタン、2-クロロブロパン、2-クロロブタン、2-クロロベンタン、2-クロロヘプタン、2-クロロオクタン、クロロベンゼン等が使用でき、これらは1種又は2種以上を組み合わせて使用できる。これらの中でも、イソブチレン系ブロック共重合体の溶解度、分解による無害化の容易さ、コスト等のバランスから、1-クロロブタンが好ましく使用できる。

【0045】これらの溶剤は、ブロック共重合体を構成する单量体の重合特性及び生成する重合体の溶解性等のバランスを考慮して単独又は2種以上を組み合わせて使用される。

【0046】溶剤の使用量は、得られる重合体溶液の粘度や除熱の容易さを考慮して、重合体の濃度が1~50重量%、好ましくは5~35重量%となるように決定される。

【0047】実際の重合を行うに当たっては、各成分を冷却下例えれば-100°C以上0°C未満の温度で混合する。エネルギーコストと重合の安定性を釣り合わせるために、特に好ましい温度範囲は-30°C~-80°Cである。

【0048】このようなリビングカチオン重合により得られる重合体は、そのままで原子移動ラジカル重合の高分子開始剤として使用可能であるが、スチレンやジフェニルエチレンと反応させることにより、末端を活性化することが好ましい。

【0049】本発明に使用されるメタアクリル系樹脂(a)とブロック共重合体(b)の配合量は、特に限定されないが、メタアクリル系樹脂が99.5~30重量%およびブロック共重合体が0.5~70重量%が好ましく、メタアクリル系樹脂が99.5~50重量%およびブロック共重合体が0.5~50重量%がより好ましく、メタアクリル系樹脂が99.5~70重量%およびブロック共重合体が0.5~30重量%が最も好ましい。ブロック共重合体の配合量が0.5重量%以下では、耐衝撃性の改良効果が低くなる傾向があり、70重量%以上では、メタアクリル系樹脂の特徴が出しにくい傾向がある。ブロック共重合体の配合量がより好ましい値であるほど、耐衝撃性の改良効果とメタアクリル系樹

脂の特徴を両立することがより一段容易となる。

【0050】本発明の熱可塑性樹脂組成物を製造する方法としては、バンバリーミキサー、ロールミル、二軸押出機などの公知の装置を用い、機械的に混合しペレット状に賦形する方法などの既存の方法をもちいることができる。賦形されたペレットは、幅広い温度範囲で成形可能であり、成形には、通常の射出成形機、ブロー成形機、押出成形機、圧縮成形機などがもちいられる。

【0051】さらに、この熱可塑性樹脂組成物には、必要に応じて耐衝撃性改良剤、安定剤、可塑剤、滑剤、難燃剤、顔料、充填剤などを配合しうる。具体的には、メチルメタクリレート-ブタジエン-スチレン共重合体(MBS樹脂)、アクリル系グラフト共重合体、アクリル-シリコーン複合ゴム系グラフト共重合体、イソブチレン系グラフト共重合体、イソブチレン-アクリル複合ゴム系グラフト共重合体、イソブチレン-シリコーン複合ゴム系グラフト共重合体などの耐衝撃性改良剤；トリフェニルホスファイト、ヒンダードフェノール、ジブチル錫マレエートなどの安定剤；パラフィン系オイル、ポリブテン系オイル、軽油、スピンドル油、マシン油、アマニ油、ゴマ油、ヒマシ油、ツバキ油、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルアジベート、トリクロレジルホスフェートなどの可塑剤；ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、モンタン酸系ワックスなどの滑剤；トリフェニルホスフェート、トリクロレジルホスフェート、デカブロモビフェニル、デカブロモビフェニルエーテル、三酸化アンチモンなどの難燃剤；酸化チタン、硫化亜鉛、酸化亜鉛などの顔料；ガラス繊維、アスペスト、ウォラストナイト、マイカ、タルク、

炭酸カルシウムなどの充填剤などがあげられる。

【0052】上記メタアクリル系樹脂(a)としては、ブロック共重合体(b)と溶融混合できるものであれば特に制限されないが、メチルメタアクリレートを主体としメチルアクリレートなどを少量配合した通常市販されている硬質メタアクリル樹脂、あるいはメチルメタアクリレートを主体としステレンなどを共重合したメチルメタアクリレート-ステレン樹脂などが使用可能であり、それらのビーズ状またはペレット状の成形材料が好ましく使用されるが、それらに限定されるものではない。硬質メタアクリル樹脂は、通常メチルメタアクリレート単位を主体とし、これと20重量%以下のメチルアクリレート、エチルアクリレートなどの共重合单量体単位とから構成され、重量平均分子量が7万～30万程度のものである。

【0053】

【発明の効果】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、メタアクリル系樹脂が本来有する、たとえば透明性、耐候性などを維持しながら、とくにすぐれた耐衝撃性を示す成形品を提供することができる。

【0054】したがって、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、たとえば包装材料、建築、土木材料、自動車用材料、家電製品用材料、その他雑貨品用材料などの分野で有用なシート、フィルム、板、異形などの押出成形品、カレンダー成形品、ボトルなどのブロー成形品、自動車や家電製品に用いられる各種射出成形品などの製造に好適に使用することができ、その工業的価値は非常に大きい。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J002 BG05W BG06W BG07W BP03X
 4J015 DA23 DA26 EA00 EA05 EA06
 EA07
 4J026 HA02 HA03 HA04 HA05 HA06
 HA07 HA08 HA10 HA11 HA14
 HA15 HA16 HA19 HA27 HA32
 HA35 HA39 HA48 HB06 HB09
 HB10 HB11 HB12 HB19 HB32
 HB35 HB39 HB45 HB48 HC06
 HC09 HC10 HC11 HC12 HC15
 HC16 HC19 HC32 HC35 HC39
 HE03 HE04 HE05